

рис. 1. Рентгенограмма фторида неодима

Таким образом, были получены образцы фторида неодима и празеодима, показана их кристаллографическая структура. Полученные данные говорят о возможности использования данного метода для получения чистых фторидов, которые могут быть использованы на практике.

Список публикаций:

- [1] Гребнев В. А., Дмитриенко В. П. Получение неодима электролизом из расплавов. *Известия Томского политехнического университета* // Т.311. (№3), 76-80 (2007)
- [2] Серова В. Н., Идрисов Р. А. и др. Получение полимерных пленочных материалов, содержащих нанокристаллы фторида празеодима. *Вестник Казанского технологического университета* // Т.17. (№1), 152-154 (2014)
- [3] Щукина В. Е., Петрова О. Б. Фтороборатные стеклокристаллические материалы с большой концентрацией фторида свинца, активированные ионами Nd^{3+} . *Успехи в химии и химической технологии* // Т.26. (№11), 50-55 (2012)
- [4] Раков Э. Г. Химия и технология неорганических фторидов. МХТИ им. Д. И. Менделеева 1990. С.162

Динамический эффект растворителя в кинетике рекомбинации зарядов в возбужденных донорно-акцепторных комплексах

Михайлова Татьяна Владимировна

Волгоградский государственный университет

Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.

mixailovavolsu@gmail.com, tf@volsu.ru

В рамках многоканальной стохастической модели [1-3] исследуется влияние динамических характеристик полярного растворителя на кинетику рекомбинации зарядов в фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексах. Модель учитывает не только реорганизацию растворителя, но и возбуждение нескольких высокочастотных внутримолекулярных колебательных мод донорно-акцепторного комплекса и их релаксацию [1-3]. На рис. 1. показаны профили свободной энергии Гиббса для электронного состояния с разделенными зарядами (реагенты) и для нейтрального состояния комплекса (продукты) с возбуждением нескольких колебательных квантов (пунктирные линии). Начальное неравновесное состояние, сформированное импульсом накачки, изображено в виде волнового пакета, локализованного в точке А (синий волной пакет). Термализованному состоянию соответствует волновой пакет (красный), локализованный в точке В. Релаксация растворителя схематично показана синей стрелкой. В модели предполагается, что релаксация растворителя описывается функцией: $X(t) = \sum_{i=1}^2 x_i e^{-t/\tau_i}$, где τ_i и x_i - время и вес i -ой релаксационной моды растворителя [1-3].

Численное решение системы дифференциальных уравнений для функций распределения рассматриваемых электронных состояний позволило рассчитать константу скорости рекомбинации зарядов и проанализировать ее зависимость от основных параметров модели (электронной связи, веса и времени релаксации медленной моды растворителя, свободной энергии реакции, энергий реорганизации растворителя и высокочастотных мод).

Выполненное исследование показало, что разработанная многоканальная стохастическая модель способна количественно описывать динамический эффект растворителя как для неравновесной, так и равновесной рекомбинации зарядов [2-4]. Установлены наиболее важные отличия в проявлении динамического эффекта растворителя в реакциях рекомбинации зарядов, протекающих на этих стадиях [5].



рис. 1. Профили свободной энергии Гиббса для сильно (А) и слабо (Б) экзотермичной реакции переноса электрона (ПЭ).

Во-первых, для термических (протекающих из равновесного состояния) реакций динамический эффект растворителя является сильным в области слабой экзотермичности и слабым - в области сильной экзотермичности [2,3]. Для неравновесных (до установления равновесия в системе) реакций рекомбинации зарядов области экзотермичности, в которых динамический эффект растворителя сильный и слабый, меняются местами: эффект сильный в области сильной экзотермичности и слабый - в области слабой экзотермичности (Рис. 1) [5]. Во-вторых, с ростом параметра электронной связи динамический эффект растворителя ослабевает для рекомбинации зарядов, протекающей в неравновесном режиме, и увеличивается в случае термических реакций. В-третьих, кинетика неравновесной рекомбинации зарядов имеет ярко выраженный двухступенчатый характер, если энергия реорганизации релаксационных мод растворителя заметно превышает свободную энергию реакции. С увеличением параметра электронной связи кинетика приближается к экспоненциальному режиму. В пределе сильной электронной связи реакция включает лишь одну неравновесную стадию.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 16-13-10122.

Список публикаций:

- [1] Yudanov V.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 12998–13004.
- [2] Yudanov V.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 116. P. 4010–4019.
- [3] Юданов В.В., Михайлова В.А., Иванов А.И. // *Химическая физика*. 2013. Т. 32. № 5. С. 3–12.
- [4] Nicolet O., Vauthey E. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 5553–5562.
- [5] Mikhailova T.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. B*. 2016. V.120. P. 11987–11995.

Механизм фотохромных превращений диарилциклопентенона

Оплачко Мария Всеволодовна

Новосибирский государственный университет

Институт химической кинетики и горения СО РАН

Глебов Евгений Михайлович, к.ф.-м.н.

mashaoplachko@gmail.com

Органические фотохромные соединения перспективны для развития молекулярной электроники, в том числе оптических сред с нелинейным поглощением, систем оптической записи информации и оптических переключателей. Диарилэтены (рис.1) представляют собой один из наиболее популярных классов органических фотохромов. Для диарилэтенон характерны высокая термическая стабильность обеих форм, неплохая фотохимическая стабильность и сохранение фотохромизма при переходе к кристаллическому состоянию. Фотохромные свойства диарилэтенон определяются переходами между бесцветной открытой формой и окрашенной закрытой формой (рис.1).

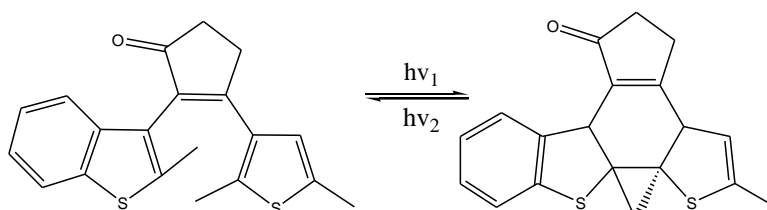


рис. 1. Фотоизомеризация типичного диарилэтена - 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-она): слева – открытая форма, справа – закрытая форма